

(S1-6) 溶媒洗浄工法の適用性試験

—ふっ素汚染土壌に対する検討—

○武島俊達¹・岡見智章¹・岡野英樹¹・森本辰雄¹・和田信一郎²
(株) アステック東京¹・九州大学農学研究院²

1. はじめに

重金属類による土壌汚染の浄化対策手法の一つとして、オンサイト土壌洗浄工法がある。この工法の原理については後述するが、一般的には水を使用して土壌を湿式分級する方法が用いられており、重金属類を土中から除去する手法として有効であるとされている。しかし、重金属類の除去効果は、重金属類の存在形態や重金属類の化学的特性等に大きく依存し、洗浄工法の適用が不可能な汚染土壌も多い。このような汚染土壌の処理方法は、敷地外へ場外搬出し、埋め立て処分や焼却をする事になり、その結果、処理の高コスト化、汚染土壌の拡散、土壌資源の消失等の問題が発生する。従って、土壌洗浄工法技術のさらなる発展が望まれるところである。既にある発展形態の例としては、物理的に土粒子表面を磨砕し汚染物質を土粒子から剥ぎ取る方法や高圧水を噴射する等があるが、化学的条件に依存する重金属類の挙動を制御するには至っていない。

そこで、無機系薬剤を用いた新たな土壌洗浄工法である溶媒洗浄工法を考案した。本工法は、対象となる重金属類の化学的特性を考慮し、洗浄工程において条件を変化させる事によって、重金属類の挙動を制御する手法である。本工法により、これまで洗浄工法の適用が不可能であった汚染土壌を洗浄する事が可能となり、埋め立て処分量の低減、汚染土壌の拡散防止、土壌資源の再利用が可能となる。

本稿では、ふっ素汚染土壌を浄化する為の適用性試験を中心に説明する。当初は、水を用いた湿式分級試験であったが、溶出量基準に適合するまでの低減効果を得る事は出来なかった。そこで、無機系薬剤を用いた溶媒洗浄工法を実施し、試験を実施した結果、溶出量基準適合まで低減効果を得る事が出来た。さらに、溶媒の添加・混合・すすぎ工程の工夫により、溶媒の添加量を最小限度に抑える事が出来た。また、適用性試験の結果に基づいて実施した施工現場で行った実証試験についても説明する。

2. 試験方法

(1) 試験内容

試験内容は、以下の3種の方法で行った。それぞれの目的を記載する。

<試験① 水を使用した分級洗浄試験>

水を使用した分級洗浄方法は、土を構成する様々な粒径の土粒子の中で、比表面積が大きい粒径が微細な土粒子(シルト・粘土分)を土中から除去する事で、土粒子に付着する汚染物質を効果的に除去し、土中からの汚染物質の存在量を低減する事が出来るという考え方の下、一般的に行われている手法であり、筆者らもこれまで多くの試験の経験と現場施工の実績を有する。但し、汚染物質の種類、濃度、存在形態によって、浄化が可能な上限がある。経験的には、ふっ素汚染の場合、水による1回の洗浄によって溶出量基準(0.8 mg/L以下)に適合する為には、汚染土の上限は1.2~1.5 mg/Lが限界である。本試験においても一般的な洗浄方法がどの程度有効であるかを確認する為に実施した。また、土粒子の粒度組成を確認するためにも有効である。

<試験②溶媒を使用した土壌洗浄試験>

水を使用した分級洗浄では、微細な土粒子に付着する汚染物質だけを除去する事ができるが、限界がある。より高度な洗浄を行う為には、段階的に以下の工程による洗浄方法を行う事が必要である(図1)。

- A) 土粒子に付着している汚染物質が洗浄工程で洗浄水へ抽出する。
- B) 洗浄水へ抽出された汚染物質を土粒子へ再付着をさせず系外へ除去する。

Applicability of the solvent cleaning method to fluorine-contaminated soils
Toshikatsu Takeshima¹, Tomoaki Okami¹, Hideki Okano¹, Tatsuo Morimoto¹, Shinichiro Wada²
(¹ASTEC TOKYO Co.,Ltd ²Kyusyu University)

連絡先：〒132-0035 東京都江戸川区平井5-21-3-2F (株) アステック東京
TEL 03-5631-2171 FAX 03-5631-2172 E-mail takeshima@astec-geo.co.jp

A) を実現するためには、洗浄過程でふっ素が溶出し易い環境にコントロールする事が必要であり、B) を実現するためには、洗浄水中にふっ素を吸着する吸着体が共存する環境下で洗浄工程が行われる事が必要である。これらを実現する為に、溶媒として無機系薬剤を添加・混合した溶媒洗浄試験を行った。

無機系薬剤は、アルミニウムを主体とした吸着剤を含む材料を使用した。このアルミニウム主体の吸着剤とふっ素の間では、以下の反応式が成立しており、ふっ素は系外へ排出される反応が助長される。また、本反応以外にも粘土鉱物による作用も働いているものと推察する。

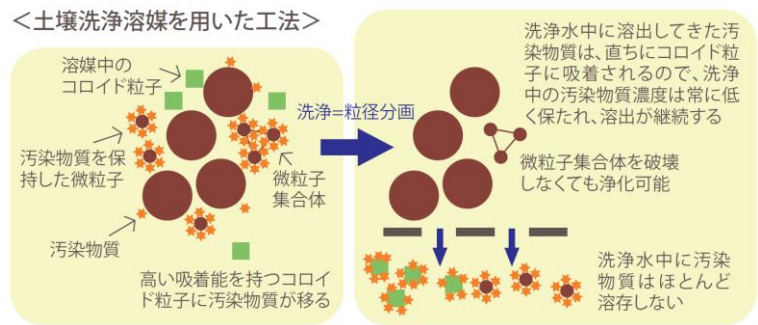
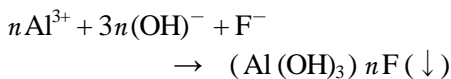


図1. 溶媒を使用した土壌洗浄方法の原理

<試験③溶媒洗浄工程の検討試験>

高効率に溶媒洗浄が行われる方法を検討した。溶媒洗浄の工程を（ア）汚染土を水洗（高圧水噴射・分級）、（イ）溶媒混合、（ウ）すすぎ（高圧水噴射・分級・溶媒混液水分離）工程の大きく3つの工程に分け、以下の目的の為にそれぞれの工程の組み合わせを変え洗浄を実施した。

- A) 溶媒の添加量を減らした場合の洗浄効果の確認（試験②では5wt%であったが、試験③では1wt%とした）
- B) 溶媒添加・混合・すすぎ工程を変えた場合の洗浄効果の確認

(2) 試験対象試料

試験対象試料は、現場の5地点で採取したボーリング試料を用いた。以下に使用試料についてまとめた。

試験①：IB-①～⑤試料

試験②：IB-A～D 試料（IB-①～⑤試料をブレンドし、濃度を調整した試料）

試験③：IB-⑤

(3) 試験手順

以下に、①水を使用した土壌洗浄試験方法、②溶媒を使用した土壌洗浄試験方法、③溶媒洗浄工程の検討試験方法の手順を示す。

<①水を使用した土壌洗浄試験方法 > (図2)

- (ア) 汚染土試料を適量（5～10 kg）分取
- (イ) 湿式振とうふるい機に投入し、流水しながら振とう
- (ウ) 4.75 mm、2 mm、500 μm、250 μm、125 μm、75 μm メッシュ上に残留する試料を分取
- (エ) 75 μm メッシュふるいを通過する全ての泥水を容器に受ける。泥水を一定時間（約24時間）静置し、沈殿物と上澄液とを分取
- (オ) 4.75 mm 超過、4.75～2 mm 試料の重量計量
- (カ) 濃度測定に供する2 mm～500 μm 試料、500～250 μm 試料、250～125 μm 試料、125～75 μm 試料は、重量計量、ふっ素溶出量測定
- (キ) 75 μm 未満の上澄液は、重量計量、ふっ素濃度測定
- (ク) 75 μm 未満の沈殿物は、重量計量、ふっ素溶出量測定
- (ケ) 分級洗浄試験で使用する水量は、土質性状・分級状況に応じて判断し、その使用水量を計量

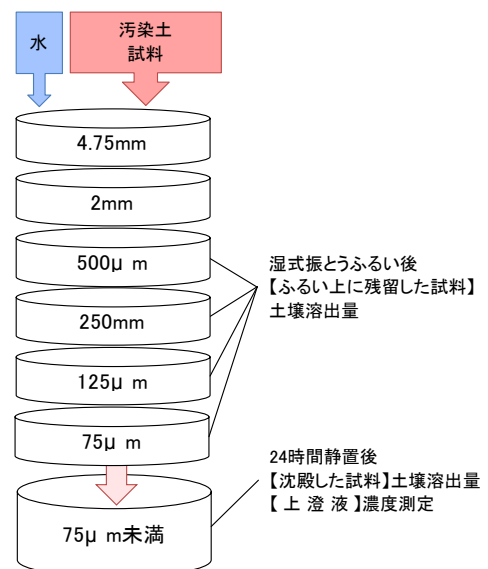


図2. 土壌洗浄試験概念図

<②溶媒を使用した土壌洗浄試験方法>

- (ア) 前処理として、汚染土試料を2 mm メッシュでふるい、2 mm 以下の汚染土試料を適量はかり取り、これを洗浄対象試料とする。
- (イ) 2 mm 以下の汚染土試料に対し、溶媒を混合し、反応・抽出の為に1時間静置する。混合方法は、シャーレ上で溶媒を添加し、攪拌棒を用いて手作業で行う（図3）。溶媒の混合率は土壌試料の乾燥重量に対し5wt%とした。

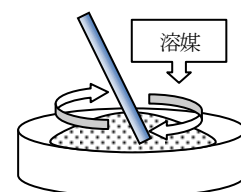


図3. 溶媒混合方法

(ウ) 水による高圧水噴射を行う。

(エ) 高圧水噴射した洗浄土を 125 μ m メッシュで分級・脱水（溶媒混液水分離）し、ふるい上の残留試料を分析試料とした（図 4）。

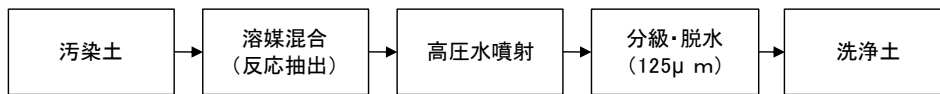


図 4. 溶媒洗浄試験のフロー

<③溶媒洗浄工程の検討試験>（図 5）

(ア) 前処理として、汚染土試料を 2 mm メッシュでふるい、2 mm 以下の汚染土試料を適量はかり取り、これを洗浄対象試料とする。

(イ) 2 mm 以下の汚染土試料に対し、下記の①～③に示した通りの方法で溶媒の混合と高圧洗浄の組み合わせ方法の検討をおこなった。

溶媒洗浄①：汚染土に溶媒を混合し、高圧水噴射及び分級・脱水工程で 125 μ m 以上の試料と溶媒を分離する。

溶媒洗浄②：汚染土に高圧水を噴射しながら溶媒を添加混合（溶媒混液水の高圧噴射）する。その後は、高圧水噴射及び分級・脱水工程で 125 μ m 以上の試料と溶媒を分離する。

溶媒洗浄③：汚染土を高圧水噴射及び分級・脱水し、125 μ m 以上の試料を分離した後、溶媒を混合し、再度高圧水噴射及び分級・脱水工程で 125 μ m 以上の試料と溶媒を分離する。

いずれも、高圧水噴射した洗浄土を 125 μ m メッシュで分級・脱水し、ふるい上の残留試料を分析試料とした。

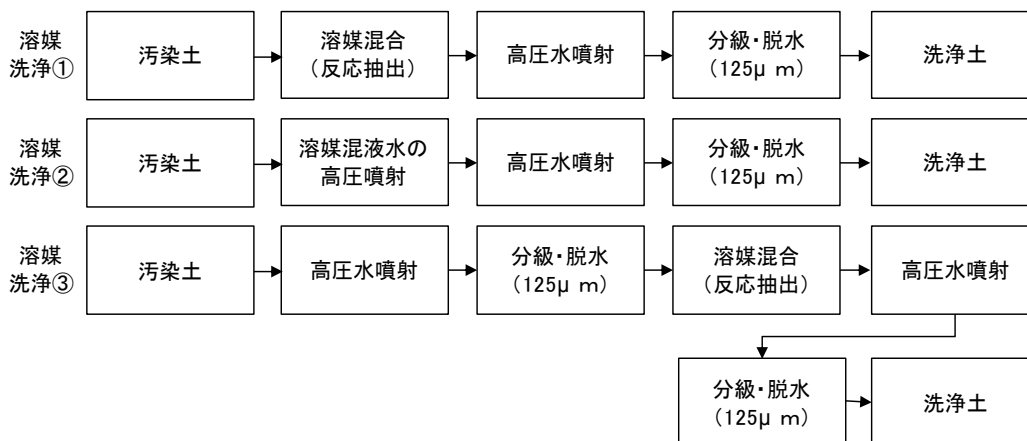


図 5. 洗浄工程比較試験フロー

表 1. 粒度組成一覧表

3. 試験結果

(1) 水を使用した土壌洗浄試験結果

① 粒度組成

以下に粒度組成の結果を示す（表 1）。粒度組成は、湿式分級後土壌の湿潤重量とその含水率から乾燥重量を計算し算出した。全体として、2 mm 以上の礫の割合が小さく、0.125 ~ 0.25 mm と 0.25 ~ 0.5 mm の細砂が多いことが特徴として挙げられる。IB-①~⑤の試料間での大きな違いはほとんど見られなかった。

性状・粒径区分	IB-①	IB-②	IB-③	IB-④	IB-⑤
汚染土	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
4.75 mm over	4.0%	1.9%	4.4%	0.3%	0.5%
2-4.75 mm	2.4%	1.0%	1.9%	0.5%	0.3%
0.5-2 mm	9.8%	12.6%	5.9%	4.0%	2.8%
0.25-0.5 mm	52.7%	54.2%	35.4%	55.5%	34.6%
0.125-0.25 mm	23.7%	19.7%	39.5%	33.5%	35.8%
0.075-0.125 mm	1.2%	3.3%	1.7%	2.2%	2.1%
0.075 mm under	6.3%	7.3%	11.2%	4.0%	23.9%

② 水を使用した土壌洗浄試験結果

下記に汚染土及び洗浄土の公定法分析結果を示す(表2)。水による洗浄では、一定のふっ素溶出量の低減効果は得られるが、基準値0.8 mg/Lを下回るものが少なかった。従って、水による洗浄だけでは、浄化は困難だと判断した。

(2) 溶媒を使用した土壌洗浄試験結果

溶媒を使用した土壌洗浄試験では、IB-A~Dの全ての試料でふっ素溶出量基準まで適合させることができた(表3、図6)。以下に水洗浄の場合と比較する為に、溶媒洗浄の結果と水洗浄の結果を並記する。

表2. 汚染土および水洗浄土の公定法分析結果一覧表 (単位 mg/L)

性状・粒径区分	試料名称				
	IB-①	IB-②	IB-③	IB-④	IB-⑤
汚染土	0.7	18	2.6	8.5	3.6
水洗浄土 0.5-2 mm	0.6	3.8	2.4	2.6	3.7
水洗浄土 0.25-0.5 mm	0.6	2.1	3.1	1.6	1.6
水洗浄土 0.125-0.25 mm	0.7	1.7	2.8	1.4	1.6
水洗浄土 0.075-0.125 mm	1.0	1.8	3.0	1.2	2.1
水洗浄土 0.075 mm under	1.3	10	6.2	5.8	2.2

※ふっ素溶出量基準 (0.8 mg/L 以下) 不適合は赤太字表記とした

表3. 汚染土、水洗浄土、溶媒洗浄土の公定法分析結果一覧表 (単位 mg/L)

性状区分	試料名称			
	IB-A	IB-B	IB-C	IB-D
汚染土	2.6	1.0	1.1	2.3
水洗浄土	2.8	1.3	<0.1	0.5
溶媒洗浄土	0.1	0.1	<0.1	0.2

※ふっ素溶出量基準 (0.8 mg/L 以下) 不適合は赤太字表記とした

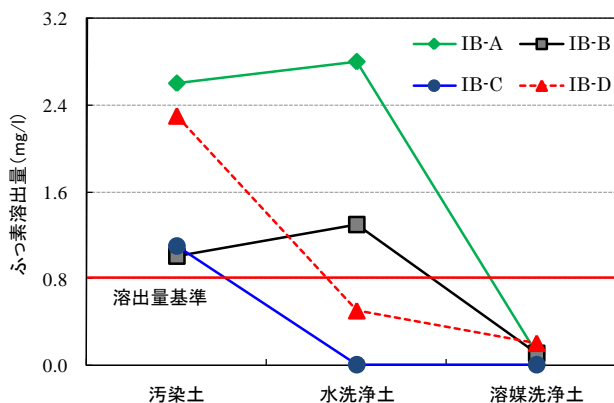


図6. 水洗浄、溶媒洗浄による溶出低減効果グラフ

(3) 溶媒洗浄工程の検討試験結果

公定法分析結果を以下に示す(表4、図7)。汚染土はふっ素溶出量が3.6 mg/Lあり基準を超過していた。溶媒洗浄①、溶媒洗浄②の洗浄工程では、洗浄効果はあるが、ふっ素溶出量1.9 mg/L及び1.7 mg/Lであり、基準不適合であった。これらの工程では、溶媒を使用したとしても1 wt%では十分な反応は得られなかったと考える。しかし、溶媒洗浄③ではふっ素溶出量0.22 mg/Lであり、基準適合であった。

表4. 洗浄工程比較試験結果一覧表 (単位 mg/L)

試料名	汚染土	溶媒洗浄①	溶媒洗浄②	溶媒洗浄③
ふっ素溶出量	3.6	1.9	1.7	0.22

※ふっ素溶出量基準 (0.8 mg/L 以下) 不適合は赤太字表記とした

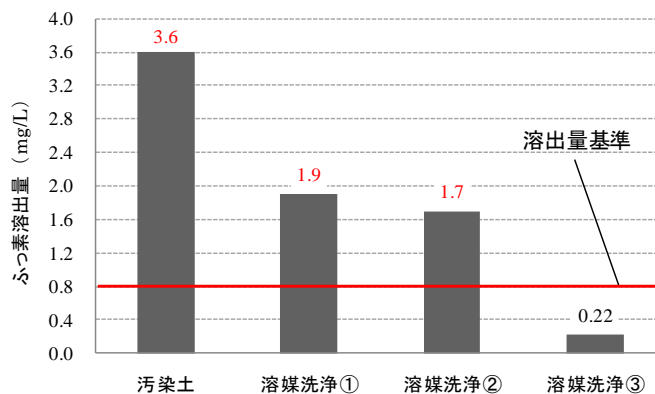


図7. 洗浄工程比較試験結果グラフ

4. 考察

以上の結果から、水を使用した土壌洗浄工法では浄化する事が出来なかった高濃度のふっ素汚染土壌であっても、溶媒を使用する事によって洗浄浄化する事が可能である事が判明した。また、溶媒洗浄工程の比較検討を行う事により、以下の事が判り、溶媒洗浄工法の高効率化を図る事が可能となった。

溶媒洗浄①及び溶媒洗浄②の工程は、シルト・粘土分が多く存在する環境下で溶媒を添加・混合する為、溶媒の反応が主にシルト・粘土の土粒子表面で行われた。しかし、この溶媒との反応相は、次工程の分級・脱水工程でシルト・粘土分と共に除去されてしまう為、洗浄土の品質への効果は少ない。

一方、溶媒洗浄③の工程は、まずシルト・粘土分を除去した後、溶媒を添加・混合する。その為、溶媒は、細砂以上の土粒子に残留したふっ素と反応し、抽出作用と吸着作用によりふっ素を溶媒中に保持し、高圧水で水中へ分散され、次工程の分級工程で系外へ排出される。従って溶媒洗浄③の工程は、水による洗浄分級効果だけでは除去が困難なふっ素を溶媒の抽出作用及び吸着作用により除去する為に最も効果的な工程である事が判った。

5. 現場における検証

適用性試験で得た結果を基に実現場での施工を計画及び設計し、実施した。施工方法の詳細については、片桐ほか(2011)“ふっ素汚染土壌の溶媒洗浄施工事例“を参照されたい。本稿では、実現場で採取した試料からふっ素及びアルミニウムの物質量を追跡し、物質収支を確認した。図8は、実現場での施工フローである。この工程から①汚染土、②洗浄土、③沈砂、④脱水ケーキ、⑤処理水の試料をそれぞれ採取し、分析に供した。ここで、溶媒に含まれる吸着剤の土中への残留について論じる。この事を検証する為に、分析は、底質調査法に準ずる方法でふっ素及びアルミニウムの全含有量を計測した。さらに、含有量値にそれぞれの土量の収支を乗じ、ふっ素及びアルミニウムの存在量を算出した。その結果を表5及び図9に示した。物質収支差率は、ふっ素が-9.7%、アルミニウムが-1.6%であった。アルミニウムは、溶媒添加による加算を考慮した。

この検証から、ふっ素及びアルミニウムは、汚染土と比較して洗浄土で存在量が低減し、沈砂及び脱水ケーキへ移行した事が明らかであった。アルミニウムの含有量が汚染土と洗浄土では等量であるが、吸着剤の土中への残留があれば、このような結果にはならない。むしろ、アルミニウムが沈砂及び脱水ケーキで高濃度に含有している事は、アルミニウムの物質移動が確実に行われている事を示している。さらに、アルミニウムの移動と同様に、ふっ素の含有量が洗浄土で低減しており、沈砂及び脱水ケーキで高濃度の値を示している事は、溶媒洗浄の原理が成立している事を明示している。

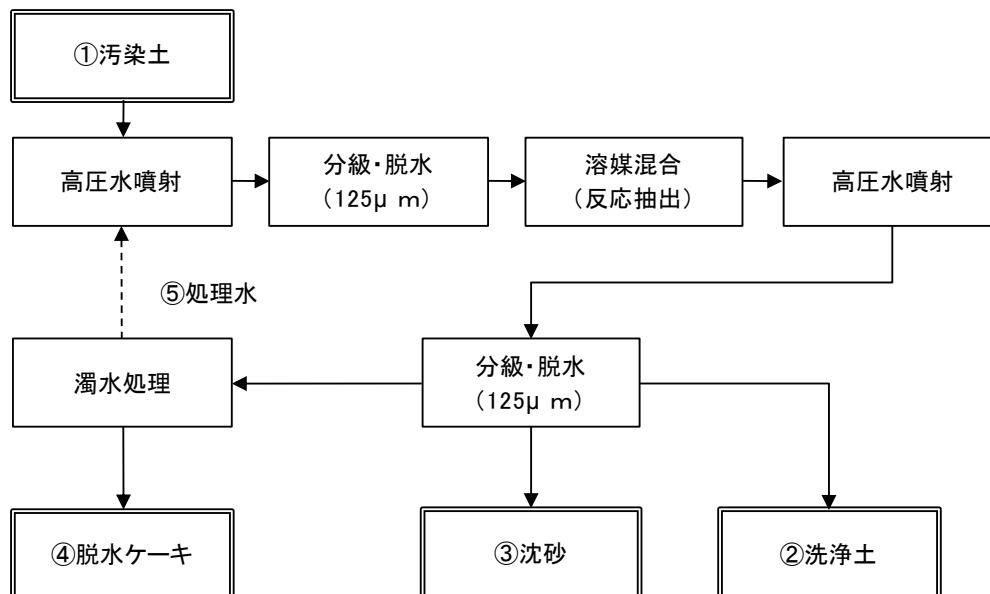


図8. 現場施工フロー

表 5. 現場施工における物質収支一覧表

項目	①汚染土	②洗浄土	③沈 砂	④脱水ケーキ	⑤処理水
ふっ素含有量	180 mg/kg	130 mg/kg	190 mg/kg	870 mg/kg	0.8 mg/L
ふっ素存在量	43.9 kg	32.6 kg	1.0 kg	9.8 kg	0.5 kg
ふっ素存在比率	100.0%	74.3%	2.3%	22.3%	1.1%
アルミニウム含有量	44,000 mg/kg	44,000 mg/kg	57,000 mg/kg	87,000 mg/kg	0.4 mg/L
アルミニウム存在量	12,339.5 kg	11,048.4 kg	307.8 kg	983.1 kg	0.2 kg
アルミニウム存在比率	100.0%	89.5%	2.5%	8.0%	0.0%

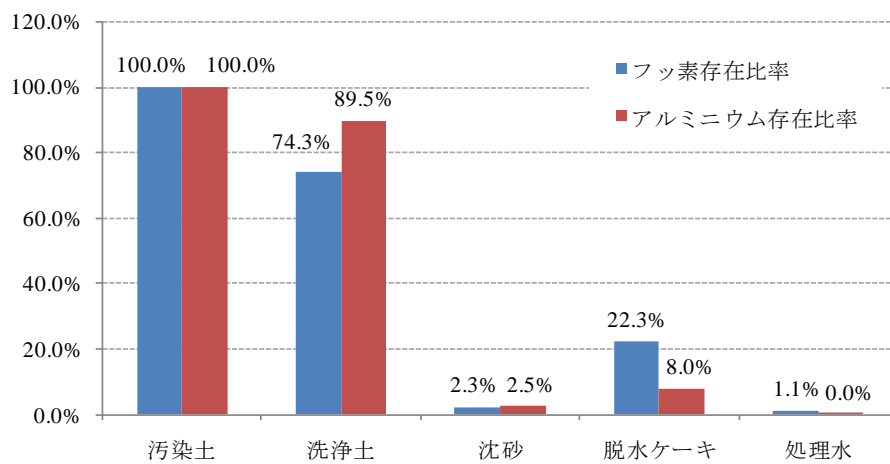


図 9. 現場施工における物質収支グラフ

6. 参考文献

武島俊達・和田信彦(2004)：重金属汚染土の湿式分級実験方法と重金属濃集について，第 14 回環境地質学シンポジウム論文集, pp.165~168.